

酱香型白酒陈酿过程中挥发性风味组分 动态演变规律

代佳慧^{1,2} 王亚楠³ 康效宁¹ 代文婷¹ 王世萍^{1,2}

(1. 海南省农业科学院农产品加工设计研究所, 海南 海口 571100; 2. 云南农业大学食品科学技术学院, 云南 昆明 650051; 3. 中轻检验认证有限公司, 北京 100020)

摘要: [目的] 探究不同陈酿时期酱香型白酒香气变化情况, 为白酒香气解析和现代化加工研究提供理论依据。[方法] 采用电子鼻、气相色谱—质谱联用 (GC-MS) 和气相色谱—离子迁移谱 (GC-IMS) 技术, 以不同陈酿时间 (原酒、陈酿 1 年、陈酿 5 年) 的酱香型白酒为研究对象, 结合主成分分析 (PCA)、正交偏最小二乘判别分析 (OPLS-DA) 等多元统计方法, 解析不同陈酿时间白酒中挥发性风味物质的差异性。[结果] 在 3 个白酒样品中共检出 1 626 种挥发性化合物, 通过计算相对气味活度值 (r_{OAV}), 并筛选 $r_{\text{OAV}} \geq 1$ 的化合物, 筛选出 47 种重要的挥发性化合物, 包括胺类 1 种、醇类 6 种、芳香烃 2 种、酚类 1 种、卤代烃 1 种、醚类 3 种、醛类 10 种、萜类 3 种、酮类 5 种、杂环化合物 3 种、酯类 12 种。[结论] 不同陈酿时间白酒的香气特征相似, 但也存在明显差异, 随着陈酿时间的增加, 突出白酒浓郁细腻感的高级醇、醛、酯类等物质增加, 辛辣刺激感的物质减少, 白酒的香气更加趋于稳定和醇厚, 香气层次更加丰富。

关键词: 酱香型白酒; 陈酿; 特征香气成分; 动态演变

Dynamic evolution law of volatile flavor components during the aging process of sauce-flavored Baijiu

Dai Jiahui^{1,2} Wang Yanan³ Kang Xiaoning¹ Dai Wenting¹ Wang Shiping^{1,2}

(1. Institute of Agro-products Processing and Design, Hainan Academy of Agricultural Sciences, Haikou, Hainan 571100, China; 2. College of Food Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming, Yunnan 650051, China; 3. Sinolight Inspection and Certification Co., Ltd., Beijing 100020, China)

Abstract: [Objective] To investigate the aroma changes of sauce-flavored Baijiu during different aging periods, and to provide a theoretical basis for Baijiu aroma analysis and modern processing technology research. [Methods] Electronic nose, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) were employed. Sauce-flavored Baijiu with different aging times (original liquor, 1-year aged, and 5-year aged) was used as the research objects. Combined with multivariate statistical methods, including principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA), the differences in volatile flavor compounds of Baijiu with different aging times were analyzed. [Results] A total of 1 626 volatile compounds were detected in the three Baijiu samples. Based on the calculation of relative odor activity value (r_{OAV}) and screening of compounds with $r_{\text{OAV}} \geq 1$, 47 important volatile compounds were identified, including 1 amine, 6 alcohols, 2 aromatic hydrocarbons, 1 phenol, 1 halogenated hydrocarbon, 3 ethers, 10 aldehydes, 3 terpenoids, 5 ketones, 3 heterocyclic compounds, and 12 esters. [Conclusion] The aroma characteristics of Baijiu with different aging times are similar, but clear differences also exist. With increasing aging time, the contents of higher alcohols, aldehydes, and esters-contributing to a rich and delicate flavor-increase, while pungent and irritating substances decrease.

基金项目: 海南省科研院所技术创新项目 (编号: FW20230002)

通信作者: 王世萍 (1991—), 男, 海南省农业科学院副研究员, 博士。E-mail: jxaa174751@163.com

收稿日期: 2025-07-10 改回日期: 2026-03-04

引用格式: 代佳慧, 王亚楠, 康效宁, 等. 酱香型白酒陈酿过程中挥发性风味组分动态演变规律[J]. 食品与机械, 2026, 42(7): 1-10.

Citation: Dai Jiahui, Wang Yanan, Kang Xiaoning, et al. Dynamic evolution law of volatile flavor components during the aging process of sauce-flavored Baijiu[J]. Food & Machinery, 2026, 42(7): 1-10.

As a result, the aroma of Baijiu becomes more stable and mellow, with a more complex aroma profile.

Keywords: sauce-flavor Baijiu; ageing; characteristic aroma components; dynamic evolution

酱香型白酒作为中国传统蒸馏酒的典型代表^[1-2],其独特的风味特征主要来源于复杂的陈酿过程^[3-4]。在陈酿期间,酒体经历了一系列物理化学反应,包括酯化、氧化、挥发等过程,这些反应显著影响着白酒的香气品质^[5-7]。尽管气相色谱—质谱联用(GC-MS)等分析技术已被广泛应用于白酒风味物质研究,但目前对酱香型白酒在陈酿过程中挥发性风味物质的动态变化规律仍缺乏系统性认识,特别是不同陈酿时间对关键香气成分的影响尚不明确。

近年来,随着分析技术的快速发展,电子鼻、GC-MS、气相色谱—离子迁移谱(GC-IMS)和气相色谱—嗅闻—质谱(GC-MS-O)等技术为白酒香气成分的测定提供了更多的手段和更精确的结果^[8-12],而这些检测技术的联用更是为食品风味研究提供了新的研究思路。电子鼻技术能够快速辨识样品的整体香气轮廓,GC-MS能够对挥发性成分进行准确定性和定量分析,而GC-IMS则在分离异构体和检测痕量成分方面展现出独特优势。然而,单一技术难以全面解析酱香型白酒陈酿过程中复杂挥发性风味物质的演变规律。研究拟以不同陈酿时间(原酒、陈酿1年、陈酿5年)的酱香型白酒为研究对象,采用电子鼻、GC-MS和GC-IMS 3种技术联用,同时结合主成分分析(PCA)和正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)等多元统计方法,通过这种多维度的分析手段,以期更系统、更深入地揭示酱香型白酒在陈酿期间其挥发性风味组分,特别是关键呈香物质的动态变化轨迹,为酱香型白酒的精准分级、智能勾调和品质提升提供了量化工具与理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

酱香型白酒原酒(CK)、陈酿1年(1Y)和陈酿5年(5Y)的酱香型白酒:国电投浙达(海南)绿色能源科技有限责任公司;

电子鼻: PEN3型,德国 Air Sense公司;

气相色谱—质谱联用仪: 8890GC-7000DMS/MS型,美国 Agilent公司;

气相色谱—离子迁移谱仪: G.A.S.FlavourSpec型,德国 GAS公司;

色谱柱: CD-WAX(30 m×0.25 mm×0.25 μm)型,上海安谱实验科技股份有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 样品制备 原酒为经过5道工序的白酒,即1年周期:从投料到成酒需完整自然发酵周期;2次投料:分下沙

(首次投料)与糙沙(二次投料);9次蒸煮:通过不同温度与时间提取有效成分;8次发酵:微生物转化淀粉与糖分为酒精及香气物质;7次取酒:分阶段取酒并储存。陈酿1年和5年的白酒为在恒温、避光、通风、避免温度波动的环境中自然陈酿不同时间的白酒。

使用液氮对样品进行冷冻,放置于-80℃冰箱中备用。每个样品使用3个独立的生物学重复样品,每个重复样品为3个独立处理的等量混合样。

1.2.2 电子鼻分析 使用PEN3型电子鼻系统进行测定,该电子鼻分析系统共有10个传感器,如表1所示。测定条件:采样时间1 s/组,传感器自清洗时间100 s,进样时间5 s,进样流量400 mL/min,分析采样时间100 s^[13]。取69~71 s数据进行汇总与分析。

表1 电子鼻传感器敏感物质

Table 1 Sensitive substances of electronic nose sensors

传感器编号	传感器代码	敏感物质
1	W1C	芳烃化合物
2	W5S	氮氧化合物
3	W3C	氨、芳香分子
4	W6S	氢化物
5	W5C	烯烃、芳香族,极性分子
6	W1S	烷类
7	W1W	硫化合物
8	W2S	醇类,部分芳香族化合物
9	W2W	芳烃化合物,硫的有机化合物
10	W3S	烷类和脂肪族

1.2.3 HS-SPME-GC-MS 分析 将样品涡旋混匀,取1 mL于顶空瓶中;分别加入饱和NaCl溶液和20 μL(10 μg/mL)内标溶液^[14];使用全自动顶空固相微萃取HS-SPME进行样本萃取,HS-SPME萃取条件为:60℃恒温条件下,振荡5 min,120 μm DVB/CWR/PDMS萃取头插入样品顶空瓶,顶空萃取15 min,于250℃下解析5 min,然后进行GC-MS分离鉴定。GC-MS条件参照周金萍^[15]的测定方法。

1.2.4 GC-IMS 分析 根据高子武等^[16]的方法进行GC-IMS测定,修改如下:取1 mL样品于20 mL顶空瓶中,60℃孵育20 min后进样,进样体积100 μL;不分流进样;孵化转速500 r/min;进样针温度85℃。

GC条件:载气为氮气(纯度≥99.999%);色谱柱温度60℃;进样口温度80℃,程序升压:2.0 mL/min保持2 min,在8 min内增至10.0 mL/min,在10 min内增至

100.0 mL/min,保持 30 min。运行时间 50 min。IMS 条件:电离源:氙源(3H);迁移管长度 53 mm;电场强度 500 V/cm;迁移管温度 45 ℃;漂移气为高纯氮气(纯度 $\geq 99.999\%$);流速 75.0 mL/min;正离子模式。

1.3 数据处理

1.3.1 绘图 所有样品的测定均进行 3 次平行试验。电子鼻结果数据使用 Origin 2023 进行分析和作图,GC-MS 数据使用 R 软件和 Origin 2023 进行分析和作图,GC-IMS 使用 VOCal 软件内置的 GC 保留指数(NIST 2020)数据库和 IMS 迁移时间数据库检索和比对,对目标物进行定性分析,利用 Gallery Plot 插件构建 VOCs 指纹图谱。

1.3.2 相对气味活度值计算 采用相对气味活度值(r_{OAV})评估关键香气成分的作用。 r_{OAV} 是结合化合物感觉阈值确定食品关键风味化合物的方法,用于阐明各香气化合物对样品整体香气特征的贡献。当 $r_{OAV} \geq 1$ 时,说明该物质对整体香气有显著贡献,且贡献程度随 r_{OAV} 值增大而增强。按式(1)计算 r_{OAV} 值。

$$r_{OAV} = \frac{C}{T}, \quad (1)$$

式中:

r_{OAV} ——化合物的相对气味活度值;

C ——化合物的相对含量, $\mu\text{g/mL}$;

T ——化合物的气味阈值, $\mu\text{g/mL}$ 。

1.3.3 差异代谢物筛选 基于 OPLS-DA 模型得到的变量重要性投影(variable importance in projection, VIP),可以初步筛选出组间差异的代谢物。同时可以结合差异倍数(fold change, FC)来进一步筛选出差异代谢物。差异代谢物筛选标准为:①选取 $VIP > 1$ 的代谢物;②选取 $FC \geq 2$ 和 $FC \leq 0.5$ 的代谢物。

2 结果与分析

2.1 电子鼻分析的香气特征

2.1.1 PCA 分析 以电子鼻探头响应值为参数变量,对不同陈酿时间白酒的风味进行 PCA 处理,如图 1 所示,第一主成分(PC1)的贡献率为 86.1%,是区分不同陈酿年份白酒的关键维度,样品沿着 PC1 轴从左到右陈酿的时间依次递减,说明随着陈酿时间增加,白酒的挥发性成分在 PC1 方向上呈现规律性变化,可能反映陈酿过程中某些物质(如刺激性成分)的降解;第二主成分(PC2)的贡献率为 13.8%,累计贡献率为 99.9%,能够反映样品的主要特征信息。3 组样品组内重复性良好,组间的响应值完全分离,不同陈酿时间的白酒中香气成分存在明显差异。

2.1.2 雷达图分析 电子鼻测定不同陈酿时间的白酒香气差异如图 2 所示,其中 10 个轴分别代表电子鼻的 10 个传感器。传感器 W1W、W2S、W5S 和 W1S 在所有检测样品中表现出相对较高的响应。表明白酒在不同陈酿时间

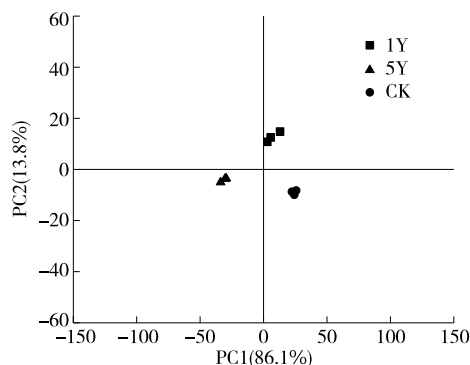


图 1 电子鼻 PCA 图

Figure 1 Electronic nose PCA diagram

均可能存在高丰度的硫化物、醇类、氮氧化物、烷类和芳香族化合物。适量的硫化物可以丰富酒体层次,带来独特的风味,但过量会产生类似臭鸡蛋的不良气味,因此在成品白酒中不宜过多存在^[17-18]。随着陈酿时间的增加,硫化物含量逐渐降低,陈酿 5 年后的白酒中硫化物显著减少,说明白酒风味得到显著改善,醇类和部分芳香族化合物能够赋予白酒醇厚感、甜润感和花果香调,中和刺激感^[19]。随着陈酿时间的延长,在酯化、氧化和非酶褐变等反应的作用下,醇类和部分芳香族化合物的含量显著减少,酒体趋于柔和。氮氧化物是酱香型白酒标志性的“焦糊香”特征风味形成的主要物质。陈酿 1 年后,氮氧化物含量增加,这归因于白酒中的美拉德反应和某些前体物质的分解;而陈酿 5 年白酒的氮氧化物含量下降,是由于后续陈酿过程中发生的氧化和聚合反应消耗了部分此类化合物,使得风味趋于稳定和圆润。在挥发和氧化反应的作用下,烷类化合物不断减少,使得酱香型白酒香味更具有醇厚感。

2.2 HS-SPME-GC-MS 分析的香气特征

2.2.1 样本质控分析 为了探究酱香型白酒在陈酿过程中具体香气成分的变化情况,采用 HS-SPME-GC-MS 对

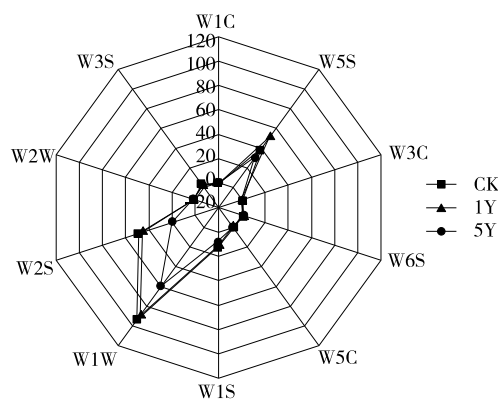


图 2 电子鼻雷达图

Figure 2 Electronic nose radar image

样品进行测定。图 3 为挥发性代谢物检测过程中 QC 样本质谱检测总离子流图(TIC 图)的叠加图,图中总离子流的曲线重叠性高,未出现基线漂移,保留时间和峰强度均一致,表明检测结果的试验重复性好,数据具有可靠性,后续使用 PCA 或 OPLS-DA 区分不同陈酿时间的代谢物谱,筛选标志物。

2.2.2 代谢物检出情况 图 4 是经过 GC-MS 测定得到的白酒挥发性代谢物的检测结果。3 种白酒样品中共鉴定出 1 626 种代谢物。从图 4(a)可以看出,在 3 种样品中有 1 514 种代谢物均被检出,而特定于 CK 组的代谢物有 3 种,仅在陈酿 1 年白酒中检出 2 种,仅在陈酿 5 年白酒中检出的有 6 种。图 4(b)展示了这 1 626 种代谢物的分类,包括酯类(20.73%)、萜类化合物(17.40%)、酮类(11.01%)、杂环化合物(10.39%)、醇类(9.04%)、酸类(5.78%)、醛类(5.29%)、烃类(4.92%)、胺类(3.44%)、醚类

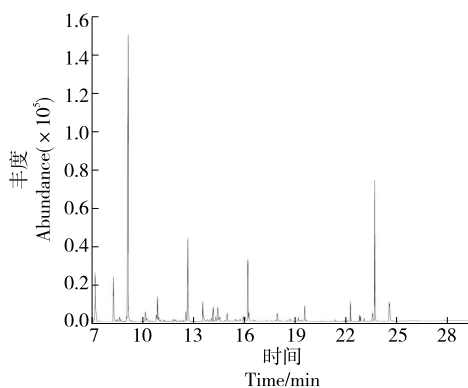


图 3 挥发性代谢物 QC 样本质谱检测总离子流图(TIC)重叠图

Figure 3 Overlaid total ion chromatogram (TIC) of QC samples for volatile metabolites mass spectrometric analysis

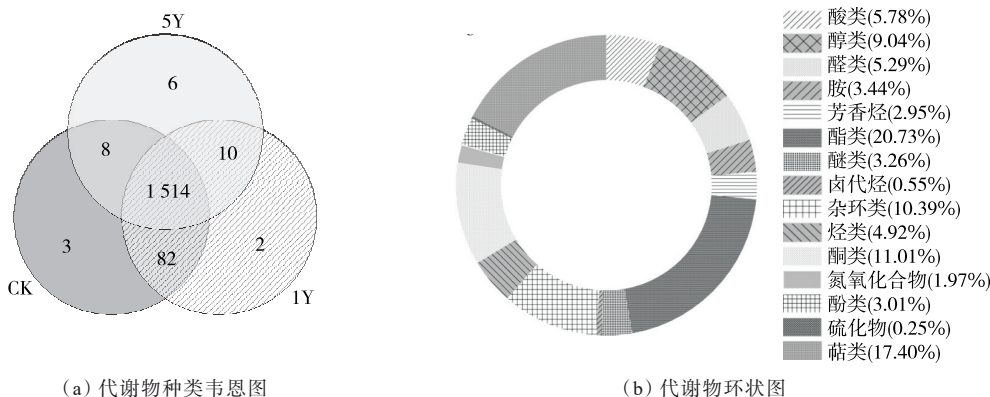


图 4 挥发性代谢物类别组成图

Figure 4 Composition of volatile metabolite categories

(3.26%)、酚类(3.01%)、芳香族化合物(2.95%)、含氮化合物(1.97%)、卤代烃(0.55%)、含硫化合物(0.25%)。其中酯类、萜类和酮类化合物是构成白酒香气的重要组成部分。酯类通常带有果香和花香,酮类则赋予白酒特有的焦香和奶油香,萜类主要贡献松柏和柠檬等清新的香气;此外,醇类主要提供甜味和醇厚的口感,酸类增强白酒的清爽度和酸味;醛、胺、芳香族化合物、醚、卤代烃、杂环化合物、烃、含氮化合物、酚和含硫化合物等也在不同程度上影响着白酒的风味特征。不同陈酿时间的白酒样品在代谢物种类和数量上表现出差异性,这种差异可能是由陈酿过程中微生物、化学反应以及物理变化等多种因素共同作用的结果。通过深入分析这些差异,能够更全面地揭示白酒陈酿过程中挥发性风味组分的动态变化规律。

2.2.3 主成分分析 图 5 展示了不同陈酿时间白酒挥发性代谢物的 PCA 分析结果。结果显示,前两个主成分(PC1 和 PC2)的累计贡献率为 69.7%,表明 PCA 分析有效地提取了白酒挥发性代谢物的主要成分信息。从图 5 可

以看出,不同陈酿时间的白酒样本在主成分空间中的分布情况,显示出 3 种白酒样品组内重复性良好,且组间差异显著,这一结果与电子鼻的检测数据相吻合。进一步观察可以发现,随着陈酿时间的延长,白酒样品在图中的

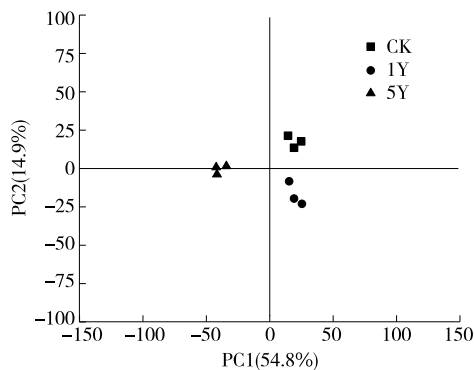


图 5 HS-SPME-GC-MS 检出的香气成分 PCA 图

Figure 5 PCA plot of aroma components detected by HS-SPME-GC-MS

分布呈现出一定的规律性变化,表明陈酿过程中白酒的挥发性风味组分发生了显著变化,为后续的风味组分鉴定和动态变化规律研究提供了重要依据。

2.2.4 正交偏最小二乘法判别分析 OPLS-DA PCA 虽能有效降维,但对弱相关变量的解释能力有限,因此,为了进一步验证模型的可靠性,采用正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)对3种样品进行成对分析。如图6所

示,3种样品在得分图上各自聚集,形成了明显的聚类,表明模型成功地将不同陈酿时间的白酒样本进行了有效区分。进一步进行置换检验,结果显示,所有比较组的模型解释率(R^2Y)和预测能力(Q^2)均高于0.9,且两者差值小于0.3,表明模型稳健,未出现过拟合,且验证图中的 R^2Y 和 Q^2 值均低于原始模型,进一步证明了 OPLS-DA 模型的有效性和稳健性。

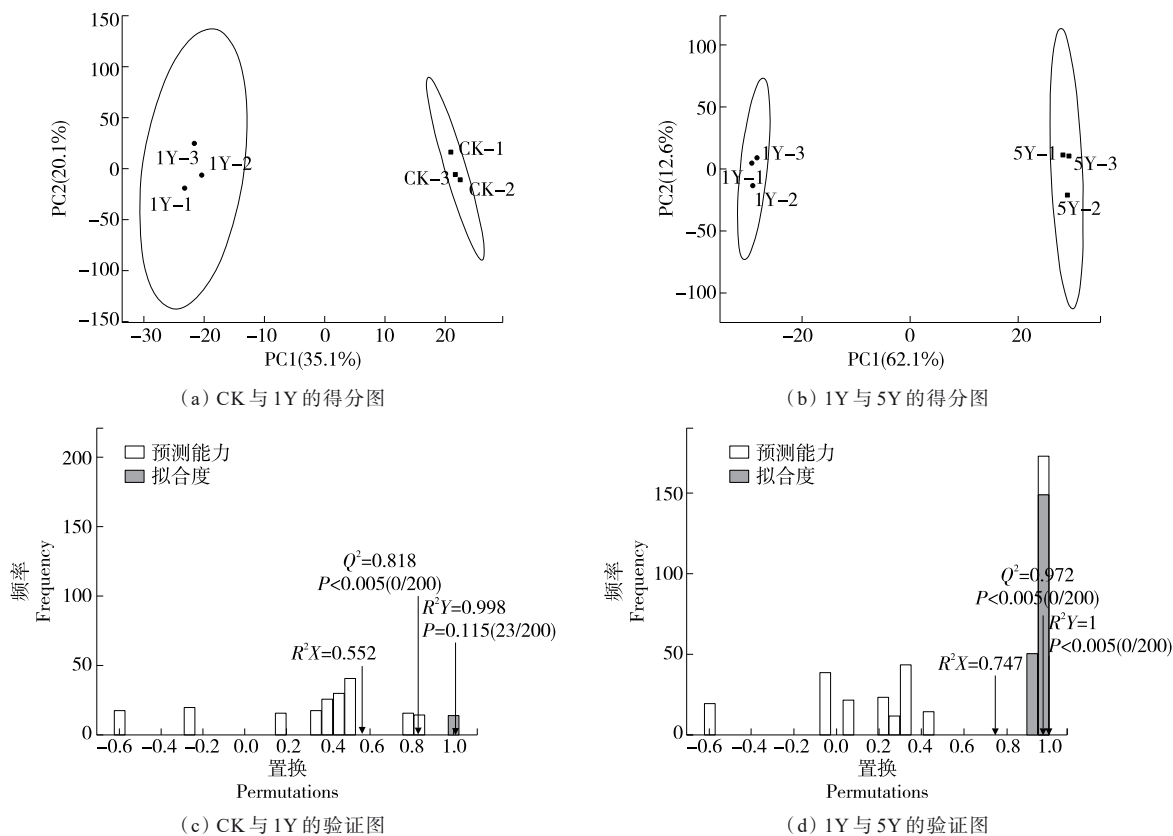


图6 不同样品挥发性代谢物 OPLS-DA 得分图和验证图

Figure 6 OPLS-DA score plots and verification plots of volatile metabolites in different samples

2.2.5 聚类分析 为深入探究香气成分的演变规律,对变量进行等方差缩放归一化处理,并绘制了组间成分聚类热图。如图7所示,不同陈酿时间白酒样本间的相似性和差异性,陈酿1年白酒由于陈酿时间较短,其香气成分与原酒较为接近,而陈酿5年白酒由于陈酿时间较长,其香气成分发生了显著变化,与其他两组形成了明显的区分。进一步分析热图,可以看出在聚类过程中,各样本间的香气成分变化趋势呈现出一定的规律性。随着陈酿时间的延长,某些香气成分的含量逐渐降低,而另一些成分则可能逐渐积累。这种变化可能与白酒在陈酿过程中发生的化学反应和物理变化有关,如酯化、氧化、水解等反应,这些反应导致香气成分的种类和含量发生变化,从而影响白酒的风味品质。这一结果进一步证明了陈酿时间对白酒香气成分的影响,也为白酒的品质控制和风味优

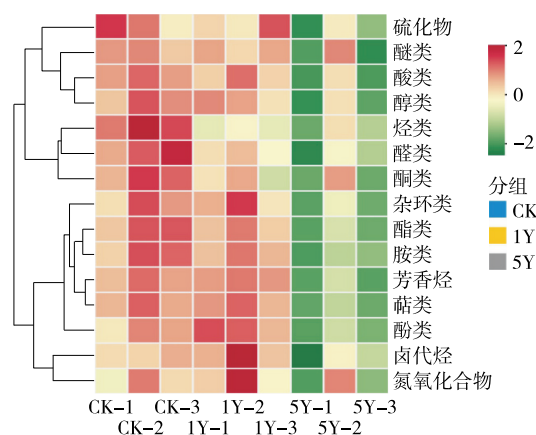


图7 不同陈酿时间样品的聚类热图

Figure 7 Clustering heat maps of samples with different aging times

化提供了重要依据。

2.2.6 r_{OAV} 分析关键香气成分 白酒的香气特征不仅与挥发性代谢物的含量有关,还受其丰度和气味阈值影响。

根据 1.3.3 中筛选到 508 个差异代谢物,其中共查阅到 188 个化合物的气味阈值,并筛选出了 47 个 $r_{\text{OAV}} \geq 1$ 的关键香气物质,如表 2 所示,这些物质通过协同作用共同塑造了酱香型白酒的典型香气特征。进一步探究关键香气成分,发现 $\alpha, \alpha, 4$ -三甲基-3-环己烯-1-甲硫醇、(Z)-4-庚烯醛、2-甲基戊酸乙酯、3-甲基丁酸乙酯等醇类,以及醛类和酯类化合物的香气阈值极低,然而在样品中的 r_{OAV} 值较高,表明这些物质在酱香型白酒风味形成中起主导作用。此外,萜烯类、酮类及杂环化合物虽在数量上占比较少,但在酱香型白酒中,这些成分往往赋予了白酒独特的风味特征,增强了其香气的丰富性和醇厚感。同时,不同陈酿时间的白酒中这些关键香气成分的含量和比例也会发生变化。例如,在长时间的陈酿过程中,异戊酸乙酯等产生愉悦香气大部

分酯类化合物逐渐增多,而杂环化合物均表现出减少,这种变化共同影响了白酒的整体香气特征。因此,通过对不同陈酿时间白酒中关键香气成分的分析,可以进一步揭示酱香型白酒香气形成的复杂机制和演变规律。

对 GC-IMS 测定的不同陈酿时间白酒样品中挥发性有机化合物(VOCs)进行分析。如图 8(a)所示,不同陈酿期的白酒样品在香气成分上存在差异,特别是陈酿 5 年白酒与其他两个样品之间的差异更为显著。为了更直观地比较这些差异,以原酒为参照,得到其他白酒样品的扣减图谱。如图 8(b)所示,陈酿 1 年白酒和陈酿 5 年白酒多数化合物的浓度高于原酒,但也有少数化合物的浓度低于基准样品,且陈酿 5 年白酒与原酒之间的差异较陈酿 1 年白酒更为显著。这些差异表明,陈酿时间的延长不仅增加了某些香气成分的浓度,还可能促进了新香气物质的生成,使得陈酿 5 年白酒样品的香气更为复杂多元,呈现出独特的风味层次。

表 2 不同陈酿时间白酒关键香气成分的 r_{OAV} 值

Table 2 The r_{OAV} values of key aroma components in Baijiu with different aging times

一级 分类	化合物	CAS 号	香气阈值 ^{[20-21]/} ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	r_{OAV} 值			气味
				CK	1Y	5Y	
胺类	3,4-二氯苯胺	95-76-1	3.00E-03	1.019	1.018	0.320	—
醇类	2-庚醇	543-49-7	1.00E-01	0.467	0.460	1.414	果香、霉味、陈腐味、蘑菇味
	2-十一醇	1653-30-1	8.60E-03	1.774	1.926	0.853	清新、蜡感、洁净、布匹、棉花、菝葜
	3-十一醇	6929-08-4	8.60E-03	18.195	19.365	4.446	—
	$\alpha, \alpha, 4$ -三甲基-3-环己烯-1-甲硫醇	71159-90-5	2.00E-08	75 901.924	81 880.669	30 660.621	硫磺味、芳香、葡萄柚、桉样、树脂香、木香
	3-呋喃甲醇	4412-91-3	4.50E-03	0.983	1.043	3.776	—
芳香烃	2-甲基-1-戊醇	105-30-6	1.00E-01	0.591	0.528	1.083	—
	苯乙烯	100-42-5	3.60E-03	0.801	0.917	2.633	刺激性的、香脂味、汽油味
	1,2-二氢-1,1,6-三甲基萘	30364-38-6	2.50E-03	20.509	21.442	6.602	甘草味
酚类	2,3,5,6-四甲基苯酚	527-35-5	1.00E-02	0.877	1.027	0.117	—
卤代烃	1-碘辛烷	629-27-6	2.00E-04	0.193	2.594	3.237	—
醚类	丙硫醚	111-47-7	3.00E-03	2.067	2.239	7.693	大蒜味、洋葱味
	2-甲氧基萘	93-04-9	1.00E-03	3.235	3.487	1.672	甜味、桉样、花香、橙子、花香、洋槐、橙花
	1-(乙硫基)丁烷	638-46-0	1.00E-03	6.202	6.717	23.080	—
醛类	(Z)-4-庚烯醛	6728-31-0	2.50E-05	2 067.485	2 072.228	5 558.598	油哈味、脂肪味、青草味、乳制品、牛奶、奶油
	庚醛	111-71-7	2.80E-03	60.357	58.644	166.779	清新、醛香、脂肪味、青草味、草药味、葡萄酒、臭氧感
	癸醛	112-31-2	1.00E-04	4.162	4.508	36.784	甜味、醛香、蜡感、橙皮、柑橘、花香
	(E)-2-壬烯醛	18829-56-6	8.00E-05	56.334	26.202	32.629	脂肪味、青草味、黄瓜、醛香、柑橘
	(Z)-2-壬烯醛	60784-31-8	4.50E-03	1.002	0.466	0.580	鸢尾、脂肪味、蜡感、黄瓜

续表 2

一级 分类	化合物	CAS 号	香气阈值 ^{[20-21]/} ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	r_{OAV} 值			气味
				CK	1Y	5Y	
醛类	苯乙醛	122-78-1	6.30E-03	5.717	7.069	0.811	花香、蜂蜜、玫瑰、樱桃
	糠醛	98-01-1	2.82E-01	0.948	1.037	3.903	杏仁、甜味
	(E)-6-壬烯醛	2277-20-5	2.20E-05	4.541	1.277	4.702	—
	(E)-4-庚烯醛	929-22-6	3.40E-02	1.520	1.524	4.087	—
	2-壬烯醛	2463-53-8	1.00E-04	45.067	20.962	26.103	脂肪味、青草味、蜡感、黄瓜、甜瓜
萜类	α -鸢尾酮	79-69-6	2.00E-03	2.825	2.774	0.821	鸢尾、花香、浆果、紫罗兰、木香、粉感
	(E)-1-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-基)-2-丁烯-1-酮	23726-93-4	1.50E-03	1.673	1.876	0.571	苹果、玫瑰、蜂蜜、烟草、甜味
	大根香叶烯 D	23986-74-5	1.20E-03	1.011	0.921	0.438	木香、香料味
酮类	3-壬酮	925-78-0	1.70E-02	7.729	6.385	2.320	焦糖、辛香、甜味
	2-十一烷酮	112-12-9	6.20E-03	8.592	10.761	4.798	蜡感、果香、奶油、脂肪味、鸢尾、花香
	1-庚烯-3-酮	2918-13-0	7.00E-04	4.044	3.763	0.651	金属味
	4-甲基-2-己酮	105-42-0	8.10E-04	23.203	21.095	46.139	—
	(E)-3-戊烯-2-酮	3102-33-8	1.50E-03	15.910	22.279	46.327	—
杂环类	2-戊基呋喃	3777-69-3	6.00E-03	1.776	1.486	0.615	果香、青草味、泥土味、豆味、蔬菜味、金属味
	2-甲基-5, 7-二氢噻吩并[3,4-d]嘧啶	36267-71-7	9.00E-04	19.018	20.766	6.950	—
	3-甲基吡啶	83-34-1	4.10E-04	41.786	41.568	16.630	动物膻味、粪便味、吡啶味、麝猫香
酯类	3-甲基丁酸乙酯	108-64-5	1.00E-04	4 726.893	4 481.042	9 250.250	草莓、糖果、果香
	丙烯酸丁酯	141-32-2	2.90E-03	22.012	21.783	60.108	—
	乙酸-2-戊酯	626-38-0	1.50E-02	6.295	6.000	12.183	草药味、杂草味、霉味、青草味、蔬菜味、坚果皮、豆味、酮样、动物膻味
	2-甲基戊酸乙酯	39255-32-8	3.00E-06	1 010.020	986.862	1 994.213	新鲜水果、青草味、甜瓜、苹果皮、菠萝、天然感、蜡感
	丁酸辛酯	110-39-4	2.50E-01	1.121	1.247	0.179	清新、蜡感、果香、青草味、油润感、泥土味、奶油、天然感、茉莉
	9-癸烯酸乙酯	67233-91-4	2.00E-01	1.099	1.199	0.375	果香、脂肪味
	癸酸乙酯	110-38-3	5.00E-03	382.177	424.660	140.331	甜味、蜡感、果香、苹果、葡萄、油润感、白兰地
	3-甲基丁酸-2-苯乙酯	140-26-1	1.00E-05	529.445	180.883	341.142	花香、果香、甜味、玫瑰、桃子、杏子
	戊酸乙酯	539-82-2	2.70E-02	7.455	7.343	21.159	甜味、果香、苹果、菠萝、青草味、热带水果
	2-甲基丙酸丁酯	97-87-0	9.36E-02	0.388	0.389	1.326	甜味、果香、青草味、热带水果、苹果、香蕉
	(异硫氰酸甲酯基)苯	622-78-6	7.00E-04	5.075	5.862	0.346	温和的、豆瓣菜、尘土感、药味、辣根、油润感
	3-甲基丁酸丁酯	109-19-3	7.80E-02	1.134	0.542	0.825	苹果、梨、果香、甜味、菠萝、青草味、桃子

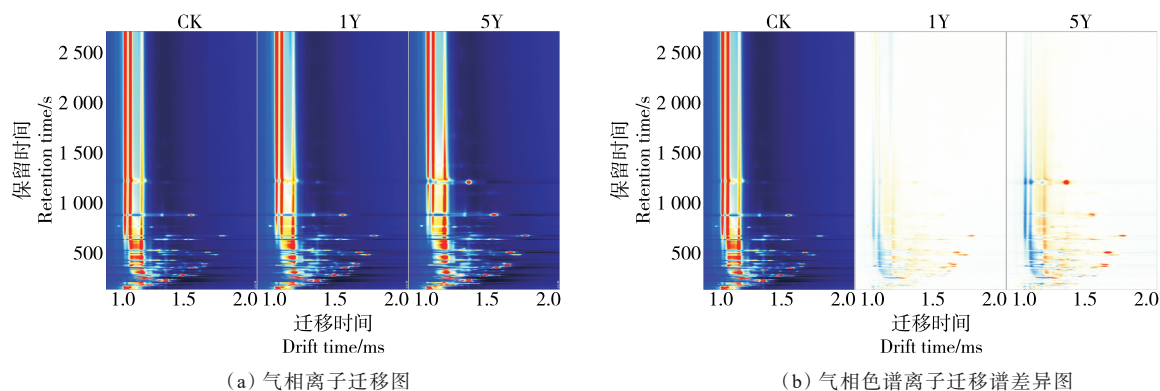


图 8 GC-IMS测定的不同陈酿时间白酒中香气成分
Figure 8 Aroma components in Baijiu with different aging times determined by GC-IMS

2.3 GC-IMS分析的香气特征

为进一步分析不同陈酿时间白酒中VOCs的差异,利用Gallery Plot插件构建了白酒VOCs指纹图谱。如图9所示,不同陈酿时间的白酒中共鉴定出61种化合物,其中酯类最多,是果香的主要来源;醇类和醛类次之,分别影响甜润感和香气复杂度;吡嗪类虽仅1种,但是酱香型白酒烘烤香的重要风味物质基础,是评价其品质差异的重要指标,对酱香型白酒的“焦香”特征至关重要。

A框中VOCs在3种白酒样品中含量相近,其中乙酸、1-丙醇、乙醛、甲酸乙酯、乙酸乙酯、丙酮、丁酸乙酯、异戊醇、丙酸乙酯、异丁酸乙酯这几种化合物浓度较高,可以被认为共有风味物质,对整体香气轮廓起基础性作用。浓度最高的乙酸是酱香型白酒中重要的有机酸,不仅能调节酸度,中和酒体的甜腻感,赋予清爽的“骨架感”,避免风味过于单调,还是其他香气成分的前体物质,贯穿于白酒发酵、陈酿及风味形成的各个环节。B框中是原酒与陈酿1年及5年白酒具有显著差异的VOCs,主要为酯类物质,如丙酸丙酯、辛酸乙酯、戊酸乙酯、己酸乙酯等。这

些酯类物质构成了白酒香气的基础结构,并为酱香型白酒提供了更为丰富的香气层次。此外,2,5-二甲吡嗪作为酱香型白酒的标志性成分,以及辛醛和庚醛等高级醛类,均对白酒口感的丰富性有所贡献。B框中的VOCs变化说明陈酿过程中酯类和吡嗪类化合物的增加,能够显著提升白酒的香气复杂度和层次感。特别是陈酿5年白酒中这些成分的浓度显著高于陈酿1年白酒,证实了陈酿时间对白酒风味品质具有深远影响。C框中是陈酿5年白酒的典型差异VOCs,主要成分为酯类和酮类,同时还有部分醛类、萜类物质,这些物质相互协调,使得白酒的风味更加平衡,它们的动态平衡使酱香型白酒兼具了“浓郁”与“细腻”的口感。这些独特成分的协同作用,不仅提升了白酒的整体香气层次,还赋予了其独特的陈香韵味,进一步强化了酱香型白酒的个性和辨识度。D框中是陈酿1年白酒的典型差异VOCs,表明这些物质在酱香型白酒的陈酿过程初期含量逐渐增加,随着陈酿时间的延长,这些物质或因挥发、酯化反应、水解反应、氧化反应、微生物等的作用下,含量逐渐降低,最终使酒体香味平衡,提

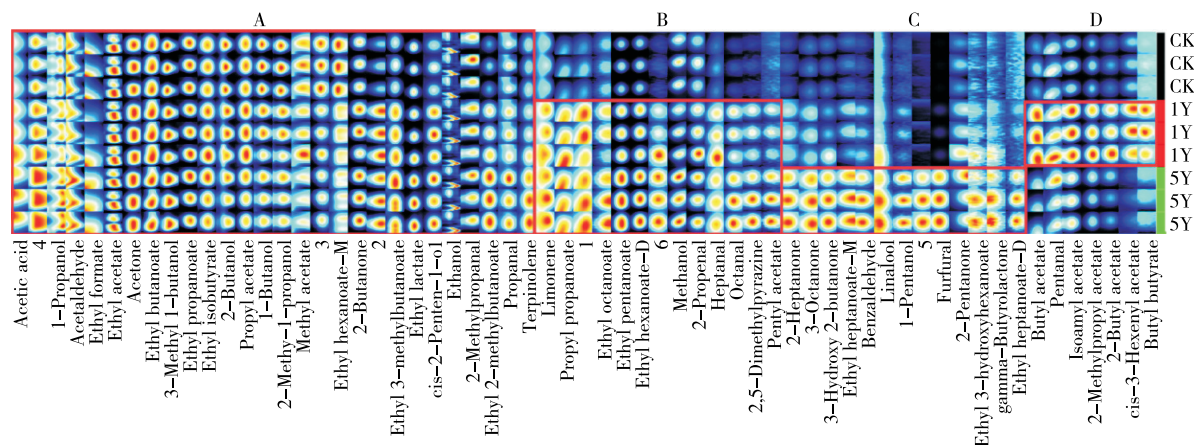


图 9 GC-IMS测定的不同陈酿时间白酒中香气成分指纹图谱

Figure 9 Fingerprint spectra of aroma components in Baijiu with different aging times determined by GC-IMS

升陈香层次。

3 结论

陈酿是提升白酒品质、改善白酒口味的关键步骤。该研究基于电子鼻、气相色谱—质谱联用与气相色谱—离子迁移谱联合分析,明确了酱香型白酒陈酿过程中关键挥发物的变化情况。随陈酿时间的延长,酯类中的乙酸-3-甲基丁酯、乙酸戊酯、2-戊醇乙酸酯、丙烯酸丁酯等增加,增强了酒体的果香与甜润度;癸酸乙酯、乙烷基癸酸酯等高级酯类减少,使得酒体的“脂蜡与油腻感”降低。醛类中的庚醛、(Z)-4-庚烯醛、癸醛等高级醛类含量升高,给酒体带来了成熟脂香与复杂度;2-壬烯醛(含(E)/(Z)异构)等不饱和醛下降,酒体青败感减弱。酮类中4-甲基-2-己酮、(E)-3-戊烯-2-酮上升,赋予了酒体焦糖与香辛“亮度”;3-壬酮、2-十一酮下降,厚重甜腻感收敛。醇类中部分高级醇(2-十一醇、十一醇-3)下降使口感更净,呋喃、甲醇等微升带来温润烘焙感。萜、芳香族与部分酚、杂环整体下降,酒体的粉质木辛与豆青动物气弱化。总的来说,陈酿使“果香—脂香—焦糖亮度”更平衡,使白酒的甜润度与醇厚度提升、刺激性与青涩感降低、酒体的层次感更加丰富。

此外,该研究还揭示了不同检测技术间的互补性。电子鼻技术快速区分了不同陈酿时间的白酒样品,提供整体香气特征的初步判断;气相色谱—质谱联用技术则能够精确定性和定量分析白酒中的挥发性化合物,为关键香气成分的筛选提供可靠数据;气相色谱—离子迁移谱技术则以其高通量和灵敏度高的特点,进一步丰富了对白酒香气成分的认识。3种技术的结合使用,提高了分析的准确性和全面性。

参考文献

- [1] 何艳艳, 刘俊男, 李瑞杰, 等. 酱香型白酒风味及其关键物质分析技术研究进展[J]. 中国酿造, 2024, 43(11): 1-7.
He Y Y, Liu J N, Li R J, et al. Research progress on the flavor and key substance analysis techniques of sauce-flavor Baijiu[J]. China Brewing, 2024, 43(11): 1-7.
- [2] 许忠平, 郭红莉, 张娇娇, 等. 不同工艺酱香型白酒风味物质特征分析[J]. 食品工业科技, 2025, 46(5): 209-217.
Xu Z P, Guo L H, Zhang J J, et al. Analysis flavor substance characteristics of different processes of Jiangxiangxing Baijiu [J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(5): 209-217.
- [3] 高梦昕, 王德良, 刘海坡, 等. 中国白酒年份酒的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2025, 51(6): 336-346.
Gao M X, Wang D L, Liu H P, et al. Research progress of Chinese aged Baijiu[J]. Food and Fermentation Industries,

2025, 51(6): 336-346.

- [4] 段旭林, 冯杰利, 田栋伟, 等. 酱香型白酒品质提升技术研究进展[J]. 食品工业科技, 2025, 46(20): 478-487.
Duan X L, Feng J L, Tian D W, et al. Research progress on quality enhancing for sauce-flavor Baijiu[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(20): 478-487.
- [5] 黄廷财, 柴丽娟, 时伟, 等. 酱香型白酒第2、3轮次堆积发酵有机酸代谢规律与菌群结构及其相关性解析[J]. 食品科学, 2024, 45(18): 106-115.
Huang Y C, Chai L J, Tian D W, et al. Microbial community structure and organic acid metabolism and their correlation in the second and third rounds of stacking fermentation of sauce-flavor Baijiu[J]. Food Science, 2024, 45(18): 106-115.
- [6] 吴知非. 酱香型白酒人工催陈工艺研究及应用[D]. 天津: 天津科技大学, 2023: 1-2.
Wu Z F. Study and application of artificial aging technology for sauce-flavor Baijiu[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2023: 1-2.
- [7] Xue F H, Zhou J Q, Yang L X. A comprehensive review of quantified flavour components in Chinese Baijiu[J]. Int Food Res J, 2024, 31(2): 276-305.
- [8] Li B Y, Gu Y. A machine learning method for the quality detection of base liquor and commercial liquor using multidimensional signals from an electronic nose[J]. Foods, 2023, 12(7): 1 508.
- [9] 黄德钊, 贺子豪, 王玉荣, 等. 基于智能感官和GC-MS技术分析市售酱香型白酒的品质[J]. 中国酿造, 2023, 42(12): 232-236.
Huang S Y, He Z H, Wang Y R, et al. Analysis of commercial sauce-flavor Baijiu quality based on intelligent sense and GC-MS technology[J]. China Brewing, 2023, 42(12): 232-236.
- [10] 田婷. 基于气相色谱和电子鼻/舌仿生感官技术对酱香轮次酒风味差异性研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2017: 17-37.
Tian T. Flavor diversity research of different round Maotai-flavor liquor with gas chromatography and electronic nose/tongue bionic sensory technology[D]. Guiyang: Guizhou University, 2017: 17-37.
- [11] 廖凤梅, 陈仁远, 杨雪莉, 等. 基于GC-IMS酱香型白酒不同典型体基酒挥发性成分差异分析[J]. 中国酿造, 2025, 44(3): 53-58.
Liao F M, Chen R Y, Yang X L, et al. Analysis on the differences in volatile components of different typical base liquor of sauce-flavor Baijiu based on GC-IMS[J]. China Brewing, 2025, 44(3): 53-58.
- [12] 赵雅惠, 廖鹏飞, 陈璐, 等. GC-MS/GC-O-MS结合PLSR分析新型青稞白酒的关键香气物质[J]. 食品工业科技, 2024, 45(19): 228-239.
Zhao Y H, Liao P F, Chen L, et al. Analysis of key aroma active compounds of novel Qingke Baijiu by GC-MS/GC-O-

- MS combined with PLSR[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(19): 228-239.
- [13] 刘丽丽, 杨辉, 荆雄, 等. 基于 GC-IMS 和电子鼻技术分析贮酒容器对凤香型白酒香气成分的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(4): 257-263.
- Liu L L, Yang H, Jing X, et al. Influence of different storage containers on the aroma composition of Fengxiang-type Baijiu analyzed by gas chromatography-ion mobility spectroscopy and electronic nose[J]. Food Science, 2022, 43(4): 257-263.
- [14] 陈岭, 杨生智, 程祥, 等. 酱香轮次不同部位堆积酯单独发酵产酒差异研究[J]. 食品与发酵工业, 2025, 51(11): 107-114.
- Yang L, Yang S Z, Cheng X, et al. Study on the difference of liquor production by separate fermentation of stacking fermented grains in different parts of Maotai-flavor round[J]. Food and Fermentation Industries, 2025, 51(11): 107-114.
- [15] 周金萍. 布朗酸茶发酵过程中微生物菌群和品质变化研究[D]. 昆明: 云南农业大学, 2023: 23.
- Zhou J P. Study on changes in microbial communities and quality during the fermentation process of Bulang pickled tea [D]. Kunming: Yunnan Agricultural University, 2023: 23.
- [16] 高子武, 何金华, 侯馨宁, 等. 顶空—气相色谱—离子迁移谱结合多元统计学解析烤鸭坯冻融次数对烤鸭中香气物质的影响规律[J]. 食品科学, 2025, 46(6): 183-191.
- Gao Z W, He J H, Hou X N, et al. Effect of varying freeze-thaw cycles on volatile compounds in roast duck: an investigation using headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry combined with multivariate statistical analysis[J]. Food Science, 2025, 46(6): 183-191.
- [17] Chen S, Sha S, Qian M, et al. Characterization of volatile sulfur compounds in Moutai liquors by headspace solid-phase microextraction gas chromatography-pulsed flame photometric detection and odor activity value[J]. Journal of Food Science, 2017, 82(12): 2 816-2 822.
- [18] Wang L L, Fan S S, Yan Y, et al. Characterization of potent odorants causing a pickle-like off-odor in Moutai-aroma type Baijiu by comparative aroma extract dilution analysis, quantitative measurements, aroma addition, and omission studies[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(6): 1 666-1 677.
- [19] Wu Z Y, Lv S L, Xiao P, et al. Comprehensive analysis of risk factors (methanol, acetaldehyde and higher alcohols) in alcoholic beverages and their reduction strategies: GC-MS analysis and modified activated carbon adsorption and characterization[J]. Food Chem, 2024, 460: 140461.
- [20] Zhu J C, Niu Y W, Xiao Z B. Characterization of the key aroma compounds in Laoshan green teas by application of odour activity value (OAV), gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry (GC-MS-O) and comprehensive two-dimensional gas chromatography mass spectrometry (GC×GC-qMS) [J]. Food Chemistry, 2021, 339: 128136.
- [21] Yang Y J, Ai L Z, Mu Z Y, et al. Flavor compounds with high odor activity values (OAV>1) dominate the aroma of aged Chinese rice wine (Huangjiu) by molecular association[J]. Food Chemistry, 2022, 383: 132370.